



TITLE:

吸着現象の運動論的考察

AUTHOR(S):

窪川, 眞男

CITATION:

窪川, 眞男. 吸着現象の運動論的考察. 物理化学の進歩 1932, 6(1-3): 38-56

ISSUE DATE:

1932

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45936>

RIGHT:

吸着現象の運動論的考察

窪 川 眞 男

吸着現象は觸媒作用とも密接なる關係を有し最近甚だ重要視される様になつて來た。

吸着を起さしめる力は何であるかと云ふと、Van der Waals の力に依る場合、有極分子或はイオンの如き電氣的引力に依る場合、或は最近 London¹⁾ 等の唱へ出した様な特殊な化學的力に依つて説明される場合があり、未だ一般的に云へない。

是等の問題に觸れずに一般的な運動論の見地から吸着現象を見て見様と思ふ。勿論他に熱力學的或は量子論的な立場があるのである。

吸着物質と吸着剤の種類によつて色々な場合があるが此紹介に當つては主として固體表面に對する氣體或は蒸氣の場合に就て Bradley²⁾ の記述を參考として第一に吸着の動力學を述べ次に吸着層の状態方程式に入り、出来るだけ理論と實驗とを比較して行かうと思ふ。

[I] 吸 着 の 動 力 學

モレキラストラーレンの凝結

モレキラストラーレンの凝結に關して最初研究したのは Wood 及び Knudsen³⁾ である。彼等は或一定の溫度以上では、カドミウムのアトムストラーレンはガラスの上に凝結せずに反射する事を見た。即ち一定の臨界溫度の存在する事を見たのである。その溫度以上では凝結は非常に遅く一方その溫度以下では凝結

は甚だ速かに起る事を観察した。彼等の得た数値の中からガラス表面に對する二三の例を挙げると下表の如くである。

モレキュラーストラレーン	臨 界 温 度 °C	測 定 者
水銀	-140	W.
.....	-140~-130	K.
カドミウム.....	-90	W.
亜鉛, カドミウム,	-183~-78	K.
マグネシウム.....	-60	W.
銅.....	+350~575	K.

然し乍ら臨界温度に對して Langmuir⁴⁾ は別の説明をなした。即ち凝結は如何なる温度に於ても起るが、温度の函數である所の或時間後には蒸發すると考へたのである。然しその後アトムストラレーンと表面との間にはもつと微妙な關係があつて、アトムストラレーンは $\frac{h}{mv}$ (h は Planck の恒數, m は原子の質量, v はその速度) なる波長の Broglie の波の如き作用をする事が唱へられ Ellet, O'son 及び Zahl⁵⁾ は NaCl の結晶表面からカドミウム原子が撰擇的速度を以て反射される事を證した。この場名の反射は空間格子に對するものであるが Knauer 及び Stern⁶⁾ はヘリウム及び水素は NaCl 及び KCl から表面格子によつて廻折される事を見た。Estermann 及び Stern⁷⁾ は同じ凡斯の LiF に對する反射に就て同様の結果を得てゐる。又 Johnson⁸⁾ は水素原子が LiF から反射される時十字格子の式を満足せしめる事を見出した。所が一方 Na が NaCl に衝突しても又 Li, K 及び Cs が NaCl¹⁰⁾ 又は LiF に衝突しても少しも反射されない事が見出されてゐる。斯様に重い原子が反射されずに軽い原子が表面格子によつて反射されると云ふのは不思議な事であるが、未解決のまま残つてゐる。

然し乍ら前記 Langmuir の説は Charlton¹¹⁾ 及び Semenov¹²⁾ 及び Cockcroft¹³⁾ の實驗によつて支持され且 Frenkel¹⁴⁾ の興味ある解析の基礎をなしてゐ

る。此 Frenkel の説に進む前に表面に於ける吸着分子の平均生命に就て述べる必要がある。

吸着分子の平均生命

dt 時間に表面 S に落下する分子数を νdt とし其中 ρ 分數だけ反射されるものと考へる。然らば dt 時間に $(1-\rho)\nu dt$ 分子だけが吸着される。之を最初 b と置き t 時間の後に b となるとする。

分子が dt 時間に表面を離れる確率を $u dt$ とすると

$$-db = b u \cdot dt \quad \therefore b = b_0 e^{-u t} \dots\dots\dots(1)$$

吸着分子の平均生命を τ とすると

$$\tau = \frac{1}{b_0} \int_{b_0}^0 -db \cdot t = \frac{1}{u} \dots\dots\dots(2)$$

表面へ落ちる分子の平均吸着時間、即ち吸着平衡に達する時間は

$$\tau_1 = (1-\rho)\tau \dots\dots\dots(3)$$

之を基礎として Clausius⁽¹⁶⁾ は所謂 Langmuir の isotherm を導いた。先づ定常状態に於て S 表面に在る分子数を n とすれば

$$n = \nu \tau_1 \dots\dots\dots(4)$$

表面に N' 個の吸着點が存在し、吸着分子に衝突すれば反撥され、吸着の行はれてゐない點に衝突すれば β なる確率を以て吸着されると考へる。然らば定常状態に於ては

$$\rho = \frac{n}{N'} + (1-\beta)(1 - \frac{n}{N'}) \dots\dots\dots(5)$$

之を (3) 及び (4) に代入すれば

$$\tau_1 = (1 - \frac{n}{N'})\beta\tau, \quad n = \nu(1 - \frac{n}{N'})\beta\tau$$

$$\therefore n = \frac{\nu\beta\tau N'}{\nu\beta\tau + N'} \dots\dots\dots(6)$$

之即ち Langmuir の isotherm である。茲に $\beta\tau$ は遊離表面に落ちる分子の平均生命である。Langmuir は $\beta=1$ としてゐる。

Clausing は Langmuir のガラスに對する瓦斯吸着の数値から 90°K の $\beta\tau$ に對して次の數値を計算してゐる。

瓦	斯	$\beta\tau$
アルゴン	1.9×10^{-5}
窒素	2.27×10^{-5}
		5×10^{-5}
酸素	1.4×10^{-5}
一酸化炭素	3.08×10^{-5}

Wertenstein⁽¹⁶⁾ は水銀の粒を容器の中に入れ、壁よりも 2°C 溫度を高く保ち 22°C にすると壓力は最初 22°C の蒸氣壓を示すが次第に下つて 3 時間後には壁の溫度に相當する平衡値に達した。又彼の實驗に依ると液體の水銀が存在しない時に吸着の平衡に到達するには十分間も要する事を見た。この時間は凝結膜を生成するに要するものと考へられる。22°C に於けるストラーレン密度 $\nu = 10^{17}$ atoms per sq. cm. per sec. を以てガラスの表面に於る水銀の單一原子の平均生命は次の如く見出された。

T°K	τ in secs.
295	1.08×10^{-5}
308	6.78×10^{-6}
339	1.8×10^{-6}

Clausing は又吸着分子の平均生命を直接測定した。其方法は廻轉面に直角にモレキュラーストラレンを當てると表面に吸着された分子は廻轉に従つて運ばれ、後再蒸發して冷い所に凝結する。斯くして投射點と凝結點との距離から吸着時間が計算出来る。各種の表面に於て 200°K の下ではカドミウムに對して

10^{-5} の値が最大であつた。その後 Clausius は低壓に於けるモレキュラーストラレーンをガラス毛管を通して真空中へ導き、毛管を通る時間を測定する事に依つて一層正確なる結果を得てゐる。ガラス表面に於けるアルゴンの吸着時間 τ , の値は下の如くである。

T°K	τ_1 in secs
78	75×10^{-5}
90	3.1×10^{-5}

之等の數値は Langmuir の値と殆んど一致してゐる。

Clausius 等に依つて測定せられた吸着時間の溫度に依る變化は Frenkel¹⁰⁾ の理論によつて明瞭となつた。簡単に之を説明すると前と同様に S 表面に n 個の分子が在り、 $n = \nu \tau_1$ と考へる。吸着分子が表面と直角に τ なる週期の單一弦運動をなすと考へると偏移 Z に於ける位置のエネルギーは

$$\Delta u = \frac{2\pi}{\tau^2} m Z^2 \dots \dots \dots (7)$$

茲に m は分子の質量であつて平衡位置に於けるエネルギーを u_0 として偏移の爲に $u_0 + \Delta u$ のエネルギーに變つたと考へた。次に吸着層の厚さ δ の定義として

$$\delta = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\Delta u}{kT}} dZ = \tau \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \dots \dots \dots (8)$$

一方

$$\nu = SC \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \dots \dots \dots (9)$$

茲に C は濃度である。尚

$$\frac{n}{S} = C \cdot \delta \cdot e^{\frac{u_0}{kT}} \dots \dots \dots (10)$$

分子の電子圏の占める面積を無視して表面濃度が小であるとする (8) (9) (10) 及び (4) の關係から下式を得る。

$$\tau_1 = \tau_0 e^{\frac{u_0}{kT}} \dots\dots\dots(11)$$

之が吸着分子の吸着時間 ($\rho=0$ とすれば平均生命) の温度変化を表はす式である。

凝 結 核 の 生 成

Laugmuir¹⁷⁾ はガラスの表面に於けるカドミウムの凝結を観測して、凝結の始まる温度、即ち前記 Wood 及び Knudsen²⁾ の所謂臨界温度なるものがモレキュラーストラレーンの密度によつて非常に影響されるものであつて濃い密度のモレキュラーストラレーンを短時間當てる方が薄い密度のものを長時間當てるよりもはるかに凝結に有効なる事を見た。即ち一定の温度に於ては一定の臨界密度が存在する。其結果今迄の如く簡単に凝結と蒸発との平衡觀念のみに依つて考えられるものでなく凝結の中心をなす核の生成を考へねばならぬ様になつた。實際彼はかかる安定な核の存在を實證したのである。この核を構成する最も簡単なものは二個の原子が一對をなしてゐるものである。以下簡単な爲め對原子と呼ぶ事とする。かかる對原子は吸着原子の表面運動に依つて容易に生成され且單一原子よりもはるかに長い生命を有するものと考へられる。

此凝結核の生成に關して Frenkel は明快なる理論を與へてゐる。表面 S に於て單獨に在る原子數を n_1 とし對をなす原子數を n_2 とする。一つの分子の作用面積を σ とし此中に来る他の分子は捕へられて對原子を作ると考へると斯かる確率は

$$(n-1) \frac{\sigma}{S}$$

依つて

$$n_1 = n \left[1 - (n-1) \frac{\sigma}{S} \right] \dots\dots\dots(12)$$

及び

(44) (窪川眞男) 吸着現象の運動論的考察

$$n_2 = n(n-1) \frac{\sigma_0}{S} = \frac{n^2 \sigma_0}{S} \dots\dots\dots (13)$$

原子の間の引力の爲めに n_2 に $e^{\frac{\Delta u}{kT}}$ の項を乗じなければならない。茲に Δu は對原子の解離エネルギーである。

$$n_2 = \frac{n^2}{S} \cdot A \cdot e^{\frac{\Delta u}{kT}} \dots\dots\dots (14)$$

更に對原子の廻轉並びに原子の間振動の計算によつて次式が得られる。¹⁵⁾

$$n_2 = \frac{n^2}{S} \cdot \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{d_0}{\nu_0} \cdot e^{\frac{\Delta u}{kT}} \dots\dots\dots (15)$$

茲に ν_0 は原子間の振動數、 d_0 は分子の直徑である。此式は暫く置いて平衡状態即ち表面に於て單一並びに對をなせる原子の吸着速度と蒸發速度とが相等しいときには

$$\frac{dn}{dt} = \nu - w_1 n_1 - w_2 n_2 = 0 \dots\dots\dots (16)$$

が得られる。 w の意味は (2) の通りである。之に (12) 及び (13) の n_1, n_2 を代入して解けば

$$n = \frac{(w_1^2 - 4\beta'\nu)^{\frac{1}{2}} \pm w_1}{2\beta'} \dots\dots\dots (17)$$

茲に

$$\beta' = (w_1 - w_2) \frac{\sigma_0}{S} \dots\dots\dots (18)$$

根が實數なる爲には

$$\nu \leq \frac{w_1^2}{4\beta'} \dots\dots\dots (19)$$

故にアトムストラレンの臨界密度として

$$\nu = \frac{w_1^2}{4(w_1 - w_2)} \cdot \frac{S}{\sigma_0} \dots\dots\dots (21)$$

之より (2) 及び (11) を用ひて w に相當する値を代入すれば

—(紹介)—

$$e^{\frac{u_1}{kT}} \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_3} e^{-\frac{\Delta u}{kT}} \right) = \frac{S}{4\sigma \nu \tau_0} \quad \dots\dots\dots(21)$$

茲に τ_3 は一對をなせる原子の表面に垂直なる方向の振動週期, u_1 はその吸着のエネルギーである。之より近似的に臨界密度が出る

$$\frac{\nu}{S} = \frac{1}{4\sigma \tau_0} e^{\frac{u_1}{kT}} \quad \dots\dots\dots(22)$$

今迄は二原子より成る凝結核を考へたが之が例へば四原子より成るとしても上と全く同形の式が得られるが計算を省略し様と思ふ。凝結核が大きくなると u_1 の値は次第に吸着物質の蒸發の潜熱に近づく筈である。

Frenkel の理論と實際

此 Frenkel の理論を支持する二三の實驗に就て紹介を試み様と思ふ。Cockroft は銅の表面に於けるカドミュームの凝結の場合 -150°C と -90°C との間に於て臨界密度は次式に従つて溫度變化を示す事を見た。

$$\nu = 4.7 \times 10^{22} e^{\frac{-2840}{T}}$$

故に 1 モルに就き $u_1 = 5680$ cal. となり、一方カドミューム結晶の蒸發の潜熱は 3200 cal. である。斯様に非常な差のある事は凝結核が二原子より成らずとも非常に少ない原子により成つてゐる事を證してゐる。尙彼はカドミュームの對原子の解離熱 $\Delta u = 2000$ cal per gm. mol 並びに $\tau_0 = 2.6 \times 10^{-9}$ s. c. を得た。 Δu の訂正值 2400 cal per gm. mol (後述) を代入して得た平均生命の値は下表の如くである。

T°K	τ in secs.
150	1.43×10^{-4}
200	9.6×10^{-6}
250	1.85×10^{-6}

¹¹⁾ Chariton 及び Semenow は Piccin 表面に對するカドミュームの臨界密度と

— (紹介) —

温度との測定によつて次の値を得た。

$$T=203^{\circ}\text{K}, \nu=2\times 10^{17} \text{ atoms per sq. cm. per sec.}$$

$$T=198^{\circ}\text{K}, \nu=1\times 10^{17} \quad " \quad " \quad "$$

故に Frenkel の理論に従つて

$$u_1=u_0+\Delta u=k\frac{T_1T_2}{T_1-T_2}\log\frac{\nu_1}{\nu_2}$$

$$=11000 \text{ cal. per gm. mol}$$

及び $\sigma_0\tau_0=1.6\times 10^{-30}$ 。茲に $\sigma_0=3\times 10^{-13} \text{ cm}^2$ を代入すると $\tau_0=5\times 10^{-18} \text{ sec}$ を得る。所が此振動数は格子を形成してゐるカドミウム原子の振動数の豫期せらるゝ値 $4\times 10^{-13} \text{ sec}$. よりもはるかに小である。

次に若し Hg_2 の解離熱 (6370 cal) に對する水銀の蒸發熱 (155000 cal's) と同様の關係にあると考へるとカドミウムの對原子の解離熱 $\Delta u=2400 \text{ cal}$. 及びカドミウムの單一原子の蒸發熱 $u_0=11000-2400=8600 \text{ cal}$. を得る。之を用ふれば

T K	τ in secs.
150	1.65×10^{-3}
200	1.25×10^{-6}
250	1.7×10^{-8}

一方 Estermann¹⁰⁾ の得たカドミウムの凝結熱の値は

表 面	凝結熱 cal. per gm mol
銅.....	3000
銀.....	5000
ガラス.....	3500
銀に對する水銀.....	2500

前出のガラス表面に於けるカドミウムの對原子の解離エネルギー $\Delta u=2400$

cals. per gm. mol を正しいとすれば $\tau_0 = 5 \times 10^{-5}$ secs 及び下の如き平均生命の値を得る。

TK	τ in secs.
150	2×10^{-3}
200	7.5×10^{-4}
250	4.5×10^{-4}

之等の値は Chariton 及び Semenov¹¹⁾ の値とは著るしく異なるし又個々の實驗者によつて一致しない結果は上に數々擧げた如くである。

要するに Frenkel の理論は未だ完全な實驗的證明を得てゐない様に思はれる。之は理論の不備か實驗の不正確によるかいづれとも明言は出来ないが之に關して Cockcroft¹³⁾ の指摘せる事柄が注目に値する。即ち銅、銀及びガラスの表面に對して臨界密度 ν は同一の値をとるが新らしく作つた銀の表面に於ては之が $\frac{1}{10}$ も小くなる事を見た。之は特殊な表面力が豫め吸着せる瓦斯の爲に現れない事を示してゐる。

吸着原子の移動性

Frenkel の理論の最初に於て、吸着原子は二元運動によつて凝結核を生成すると考へた。計算に依れば吸着原子の引力圏は原子斷面積の 30 倍にも達する。斯くの如き吸着原子の表面に於ける水平運動を實際證明したのは Volmer 及び Estermann²⁰⁾ である。

彼の實驗に依れば水銀結晶の生長速度は 3×10^{12} cm. per minute の大きさとなつたが一方 Herz-Knudsen の式により直接水銀蒸氣よりの凝結による結晶の最大生長速度は下式によつて與へられる。

$$v = \frac{a}{\Delta} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} p$$

— (紹 介) —

(48) (窪川眞男) 吸着現象の運動論的考察

茲に α は凝結係数、 Δ 及び p は夫々水銀蒸氣の密度及び蒸氣壓である。之に數値を代入すると 3×10^{-5} cm. per minute となり約 1000 倍も實驗の方が大となる。この説明は吸着原子がそのまゝ再蒸發をしたり、或は新しい凝結核を作つたりするばかりではなく、表面を盛に運動して微小結晶の稜に於て固定される爲であるとして説明される。

Volmer 及び Adhikari²¹⁾ はベンゾフェノンの針狀結晶について同様に吸着分子の移動性を觀測した。

Moll²²⁾ は無水フタル酸其他について同様の事實を見た。

Knauer²³⁾ 及び Ste n, は銀表面に於ける水銀原子の二元運動について、Cockroft¹³⁾ は銅表面に於けるカドミウム原子について同様の事を證した。その方法の要は次の如くである。即ち銅の表面に近く一本の針金を張り其上にカドミウムのアトムストラーレンを當てて圓形の凝結を作らしめる。次に針金を電磁石で圓形の凝結外の場所の持つて行くと針金の影になつてゐる部分はその敏感作用を受けて圓形の凝結部分から移動して来る吸着原子を捕へて茲に結晶せしめるのが見られる。

Estermann^{12) 24)} は同様の方法で銀及びカドミウム原子の二元運動を觀察した。

Becker²⁵⁾ はタングステンの表面に於けるセシウム、バリウム及び酸素原子の運動を獨得の方法で觀察した。それはタングステンの電子放散がセシウム及びバリウムに依つて減ぜられ酸素によつて反對に増加する事を利用したのであつて、タングステン線條の距つた二點の電子放散を見乍ら一方の端へ例へばバリウムの極少量（表面を約半原子層で蔽ふ程度）を附着させると次第に他端に移動して行く様子が二點に於ける電子放散度の變化に依つて見られる。

〔II〕 吸着相の状態方程式

状態方程式の誘導法

各方面の研究によつて吸着層は二元相として取扱はれ得る事が明かとなつた。そして吸着分子の垂直運動の考へに依つて氣相瓦斯との關係が導かれ、又液體上の膜の實驗によつて斯かる表面膜は状態方程式に依つて表面壓を及ぼし、溫度並びに膜の面積に影響される事が直接證明された。

稀薄瓦斯の二元相の状態方程式は近似的に次の様にして求められる。即ち質量 m なる分子の表面坐標を x, y とし、分力 X, Y なる力を及ぼし且 $k_1(x, y)$ なる摩擦抵抗を受けると考へると

$$m\ddot{x} = X - k_1 \dot{x} \dots\dots\dots (23)$$

兩邊に $\frac{1}{2}x$ を乗じて書き換へると

$$\frac{1}{4} \cdot \frac{d}{dt^2}(mx^2) + \frac{1}{4} \frac{d}{dt}(k_1 x^2) - \frac{1}{2}mx^2 = \frac{1}{2}Xx \dots\dots\dots (24)$$

y に対しても同様の式を作り、且

$$x^2 + y^2 = r^2 \dots\dots\dots (25)$$

を代入して加へると

$$\frac{1}{4} \frac{d^2}{dt^2}(mr^2) + \frac{1}{4} \frac{d}{dt}(k_1 r^2) = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}(Xx + Yy) \dots\dots\dots (26)$$

之を表面 S に在るすべての分子に總和し且 t 時間迄積分を行ふと

$$\frac{1}{t} \left[\frac{1}{4} \frac{d}{dt} \Sigma(mr^2) + \frac{1}{4} \Sigma(K_1 r^2) \right]_0^t = \frac{1}{2} \Sigma \overline{mv^2} + \frac{1}{2} \Sigma \overline{Xx + Yy} \dots\dots\dots (27)$$

茲に $\Sigma \overline{mv^2}$ 並びに $\Sigma \overline{Xx + Yy}$ は t 時間の平均値である。定常状態に於ては括弧内の値は時間が 0 でも t でも同一値をとるから従つて

$$\frac{1}{2} \Sigma \overline{mv^2} = - \frac{1}{2} \Sigma \overline{Xx + Yy} \dots\dots\dots (28)$$

之は Clausius の式であつて右邊は virial である。

表面 S の中に n 個の分子が含まれ、表面壓 F を呈すると考へる。virial は分子間の力及び界面に直角の壓力とから成つてゐる。界面の微分を dS とし界面に直角なる方向余弦を l, m とすれば表面壓に對する virial は

$$-\frac{1}{2}F \int (lx+my)ds = \frac{1}{2}F \iint \left(\frac{\partial x}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial y} \right) dS \\ = FS \quad \dots\dots\dots(29)$$

次に分子間の力の virial を求める爲に二つの分子をとりその位置を x, y 及び x', y' 、その分力を X, Y 並びに X', Y' とし分子間の力を $-\frac{\partial E}{\partial r}$ とすると

$$X = -\frac{\partial E}{\partial r} \cdot \frac{(x-x')}{r} \quad \dots\dots\dots(30)$$

$$X' = -\frac{\partial E}{\partial r} \cdot \frac{(x'-x)}{r} \quad \dots\dots\dots(31)$$

故に

$$xX + x'X' = -\frac{\partial E}{\partial r} \cdot \frac{(x-x')^2}{r} \quad \dots\dots\dots(32)$$

之より分子間の力の virial に入つて来る項は $\frac{1}{2}r \frac{\partial F}{\partial r}$ となるから (29) と共に (28) に代入すれば

$$\frac{1}{2} \overline{\Sigma mv^2} = FS + \frac{1}{2} \overline{\Sigma r} \frac{\partial E}{\partial r} \quad \dots\dots\dots(33)$$

表面に於ける對分子の中相互の距離が r と $r+dr$ の間にあるものゝ平均數は (14) の如くにして

$$\frac{1}{2} n^2 e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \frac{2\pi}{S} \cdot r dr$$

今 $\frac{1}{2} \overline{\Sigma mv^2} = n kT$ と置けば (33) は次の如くなる

$$FS = nkT - \frac{n^2 \pi}{2S} \int_0^\infty r^2 \cdot \frac{\partial E}{\partial r} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot dr \quad \dots\dots\dots(34)$$

— (結 介) —

之を部分積分すれば

$$FS = nkT - \frac{n^2 \pi kT}{S} \int_0^\infty r^2 (e^{-\frac{F}{kT}} - 1) dr \dots\dots\dots (35)$$

若し $\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 (e^{-\frac{F}{kT}} - 1) = 0$

とすれば

$$FS = nkT - \frac{nkTB}{S} \dots\dots\dots (36)$$

茲に B は第二次の virial 係数である。(36) の右邊の S の代りに近似的に

$\frac{nkT}{F}$ を代入すると

$$FS = nkT - BF$$

書直すと

$$F(S-B) = nkT \dots\dots\dots (37)$$

之が Volmer²⁶⁾ の得た二元瓦斯即ち吸着層の状態方程式である。此 B は Lennard-Jones²⁷⁾ が三元瓦斯に對して用ひた方法に依れば更に明瞭となるが繁雜なる爲茲には省略し様と思ふ。此 (37) の状態方程式から Bradley²⁸⁾ によつて Langmuir の isotherm が導かれた。夫は次の如くである。

(37) から吸着分子の自由エネルギーを求めると次の如くなる。

$$\int \frac{S}{n} \cdot dF = kT \log \frac{nkT}{S-B} + \frac{BkT}{S-B} + \text{const} \dots\dots\dots (38)$$

氣相互斯の之に相當する値は $kT \log p + \text{const.}$ なる故に平衡状態に於ては下式が成立する。

$$kT \log \frac{nkT}{S-B} + \frac{BkT}{S-B} = kT \log p + K_1 \dots\dots\dots (39)$$

茲に K_1 は温度に無關係の恒數である。之より

$$\log \frac{p(S-B)}{n} = \frac{B}{S-B} + K_2 \dots\dots\dots (40)$$

$\frac{B}{S-B}$ が K_2 に比して小であるとする

$$\frac{n}{S} = p [K_2 + Bp/n]^{-1} \dots\dots\dots(41)$$

之即ち Langmuir の isotherm である ($B \propto n$ として)。

次に液体表面に関する實驗と (37) の理論式とを比較して見ると、先づ表面壓と表面張力との關係は Gibbs の式から

$$F = \sigma'_s - \sigma'_l \dots\dots\dots(42)$$

茲に σ'_s 及び σ'_l は夫々純溶媒、並びに溶液の表面張力である。Traube²⁹⁾ は F の小なる値に對して

$$FS = nkT \dots\dots\dots(43)$$

なる關係を得た。この式と理想瓦斯の式とが類似してゐる事から彼は溶媒表面張力の減少は二元壓の影響であると考へた。然し F の大なる値に對してはこ關係は成立しない。Schofield³⁰⁾ は低級脂肪酸の水溶液に對して Szyszkowski の數値から下の如き關係を得た。

$$F(S-B) = \alpha nkT \dots\dots\dots(44)$$

此式は (37) と同形である。そして濃度の小なる溶液に就て成立するものである。

水の上の不溶解性膜に就ても同じ様な形の式が得られてゐる。尙 Adam 及び Jessop³¹⁾ は瓦斯膜の状態方程式に就いても之に類似した式を得てゐる。

吸 着 等 温 式

Langmuir は全く簡單な方法で isotherm を導いた。夫は (6) に求めた如くである。此 isotherm の背景を知る爲に多少標題から外れるけれども一歩進んで見様と思ふ。

表面層の状態方程式は氣相瓦斯の夫に類似してゐる事が想像される。そこで Onnes の状態方程式をとると

$$pV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots\dots\dots(45)$$

—(紹 介)—

茲に A, B, C の係数は virial で温度の函数である。

Beattie 及び Bridgman³³⁾ は virial の展開をした。即

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{RT}{V^2} \left(B_0 - \frac{C}{T^2} - \frac{A_0}{RT} \right) + \frac{RT}{V^3} \left(\frac{cB_0}{T^3} - bB_0 + \frac{aA_0}{RT} \right) - B_0 - \frac{cbRT}{VT^3} \\ = \frac{RT}{V} + \frac{RT}{V^2} \beta + \frac{RT}{V^3} \gamma + \frac{RT}{V^4} \delta \dots\dots\dots (46)$$

茲に A, B₀, a, b, c は恒数, V は瓦斯分子容, β, γ, δ は明かに温度の函数である。自由エネルギーは従つて次の形をとる。

$$\int V dp = RT \left[-\log V + \frac{2\beta}{V} + \frac{3\gamma}{2V^2} + \frac{4\delta}{3V^3} \right] + \text{const.} \dots\dots\dots (47)$$

故に二元相では之と類似的に下式が成立するものと考へられる。

$$\int A dF = RT \left[-\log A + \frac{2\beta}{A} + \frac{3\beta}{2A^2} + \frac{4\delta}{3A^3} \right] + F_0 \dots\dots\dots (48)$$

茲に A は一瓦分子の面積である。

B adley³³⁾ は此式と Langmuir の isotherm との關係を求めた。z を單位表面積に吸着された瓦分子数とすると, $z = \frac{1}{A}$ 。之を (43) に代入すると

$$\log p + \frac{\Delta F_0}{RT} = \log z + 2\beta z + \frac{3}{2}\gamma z^2 + \frac{4}{3}\delta z^3 + \frac{F_0}{RT} \dots\dots\dots (49)$$

一方 Langmuir の isotherm を書き換へると

$$z = \frac{c_1 c_2 p}{1 + c_2 p}, \text{ 或は } p = \frac{z}{c_1 c_2 - c_2 z} \dots\dots\dots (50)$$

故に

$$\log p = \log z - \log(c_1 c_2 - c_2 z) \\ = \log z - \log c_1 c_2 + \frac{z}{c_1} + \frac{z^2}{2c_1^2} + \dots\dots (z \ll c_1 \text{ として}) \dots\dots (51)$$

(49) と (51) とを比較すると

$$\frac{1}{c_1} = 2\beta = 2 \left(B_0 - \frac{C}{T^2} - \frac{A_0}{RT} \right), \text{ 及び } \frac{\Delta F_0}{RT} = -\log c_1 c_2 \dots\dots (52)$$

(54) (窪川眞男) 吸着現象の運動論的考察

此關係の實際近似的に正しい事は以下に示す通りである。即 Zeise³⁴⁾ は木炭の瓦斯吸着の場合, Langmuir の式の c_1 及び c_2 は下式に依つて溫度變化を示す事を見た。

$$c_1 = a_1 - b_1 T, \quad c_2 = \frac{10^{10}}{T^{1/2}}$$

そして炭酸瓦斯の場合には (52) の如き下式に依つてよく表される事を見た。

$$\frac{1}{c_1} = -0.509 + \frac{15.9}{T} + \frac{3 \times 10^5}{T^3}$$

斯様にして, Langmuir の isotherm は簡單であるが理論的に廣い背景を持つてゐる事が分かる。

Frenkel の isotherm は (6) に於て $\beta=1$ として

$$n = \frac{\nu \tau N'}{\nu \tau + N'}$$

(9) に於て $p = ckT$ として

$$\nu = \frac{Sp}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

之と (11) とを組合せて下式の如く得られる。

$$\frac{N'}{n} = 1 + \frac{N' \sqrt{2\pi mkT}}{Sp \tau} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \dots\dots\dots (53)$$

Kar³⁵⁾ は (37), 即

$$F(S-B) = nkT$$

から統計力學に依つて式を導いた。

$$\frac{1}{c^2 c^2} = \frac{kT}{\rho} \cdot \sqrt{2\pi mkT} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \dots\dots\dots (54)$$

茲に ρ は Planck の恒數 h の倍數である。此式は吸着分子の振動數が量子化されるならば即

—(紹 介)—

$$\tau_0 = \frac{mh}{kT} \dots\dots\dots (55)$$

ならば Frenkel の (53) 式に相當するものである。³⁵⁾

文 献

- (1) London; Z. physik. 46, 455 (1928).
- (2) Bradley; Chem. Rev. 9, 47 (1931).
- (3) Wood; phil. Mag. [6] 30, 300 (1915); [6] 32, 364 (1916).
Knudsen, Ann. physik. [4] 50, 472 (1916).
- (4) Laugmuir; phys. Rev. 8, 149 (1916).
- (5) Ellett, Olson and Zahl; phys. Rev. 34, 493 (1929).
- (6) Knauer and Stern; Z. physik. 53, 779 (1929).
- (7) Estermann and Stern; Z. physik. 61, 95 (1930).
- (8) Johnson; phys. Rev. 35, 1432 (1930).
- (9) Ellett and Olson; phys. Rev. 31, 643 (1928).
- (10) Taylor; phys. Rev. 35, 375 (1930).
- (11) Chariton and Semenov; Z. physik, 25, 237 (1924).
- (12) Estermann; Z. physik. 33, 320 (1925).
- (13) Cockroft; Proc. Roy. Soc. (L.) 119 A, 293 (1928).
- (14) Frenkel; Z. physik. 26, 117 (1924).
- (15) Clausius; Ann. physik. [5] 5, 489, 522 (1930).
- (16) Wertenstein; J. de physique, 4, 281 (1923).
- (17) Langmuir; Proc. Nat. Acad. Sci. 3, 141 (1917).
- (18) Herzfeld; Kinetisch: Theorie der Wärme, p 190 (1925).
- (19) Estermann; Z. Elektrochem. 31, 442 (1925).
- (20) Volmer and Estermann; Z. physik. 7, 13 (1921).

(56) (窪川眞男) 吸着現象の運動論的考察

-
- (21) Volmer and Adhikari; Z. physik. Chem. 119, 46 (1926).
Volmer; Z. physik. 9, 193 (1922).
- (22) Moll; Z. physik. Chem. 136, 183 (1928).
- (23) Knauer and Stern; Z. physik. 39, 774 (1926).
- (24) Estermann; Z. physik. Chem. 106, 403 (1923).
- (25) Becker; Trans. Amer. Electrochem. Soc. May (1929).
- (26) Volmer; Z. physik. Chem. 115, 253 (1925).
- (27) Lennard-Jones; Proc. Roy. Soc. (L.) 106 A, 463 (1924).
- (28) Bradley; Phil. Mag. [7] 8, 202 (1929).
- (29) Traube; Ann. 256, 27 (1891).
- (30) Rideal and Schofield. Proc. Roy. Soc. (L.) 109 A, 56 (1925).
- (31) Adam and Jessop; Proc. Roy. Soc. (L.) 112 A, 376 (1926).
- (32) Beattie and Bridgman; J. Am. Chem. Soc. 49, 1665 (1927).
; 50, 3133 (1928).
- (33) Bradley; Phil. Mag. [7] 11, 690 (1931).
- (34) Zeise; Z. physik. Chem. 136, 407 (1928).
- (35) Kar; Physik. Z. 26, 615 (1925).
- (36) Ganguli; Z. physik. 66, 704 (1930).